

01-222703 RELEASABLE PAPER FOR TWO COLOR THERMAL RECORDING TYPE LABEL

INVENTOR: KIYOTAKA IIZAKA, ET AL. (1)
 ATTORNEYS: RUDOLPH CO LTD

01-222703 OCT. 3, 1966 L3: 75 OF 110
 RELEASABLE PAPER FOR TWO COLOR THERMAL RECORDING TYPE LABEL

APPL NO. 60-34094

DATE FILED: MAR. 23, 1965

AGENT: ABSTRACTS OF JAPAN

ISS JAP NO. 1500

ISS VOL NO. 11, NO. 34

ISS JAP DATE: FEB. 20, 1967

INT. CL. B41N 3/10; B32B 7/02; B32B 29/00; B41M 3/16; G09F 3/02

ABSTRACT.

PURPOSE: TO ENHANCE COLOR SEPARATION PROPERTY AND STABILITY WITH TIME, BY A METHOD WHEREIN TWO THERMAL COLOR FORMING LAYER REQUIRING DIFFERENT QUANTITIES OF THERMAL ENERGY FOR COLOR FORMING AND CAPABLE OF FORMING COLORS WITH DIFFERENT TONES ARE PROVIDED ON ONE SIDE OF A BASE, AND A RELEASABLE PAPER IS PROVIDED ON THE OTHER SIDE OF THE BASE THROUGH AN ADHESIVE LAYER.

01-222703 OCT. 3, 1966 L3: 75 OF 110
 RELEASABLE PAPER FOR TWO COLOR THERMAL RECORDING TYPE LABEL

CONSTITUTION: THE FIRST AND SECOND THERMAL COLOR FORMING LAYERS REQUIRING DIFFERENT QUANTITIES OF THERMAL ENERGY FOR COLOR FORMING AND CAPABLE OF FORMING COLORS WITH DIFFERENT TONES ARE PROVIDED ON ONE SIDE OF THE BASE, WITH THE LAYER REQUIRING A SMALLER QUANTITY OF THERMAL ENERGY FOR COLOR FORMING PROVIDED AS THE UPPER LAYER. IN ADDITION, THE RELEASABLE PAPER IS PROVIDED ON THE OTHER SIDE OF THE BASE THROUGH THE ADHESIVE LAYER TO PRODUCE THE RELEASABLE PAPER FOR A TWO-COLOR THERMAL RECORDING TYPE LABEL. IN THIS CASE, THE SECOND THERMAL COLOR FORMING LAYER COMPRISES A DECOLORIZING AGENT CONSISTING OF AT LEAST ONE SELECTED FROM THE GROUP CONSISTING OF A PIPERAZINE DERIVATIVE OF FORMULA I, II OR IV, A DI-SUBST. AMIDE COMPOUND OF A DIBASIC CARBOXYLIC ACID OF FORMULA III AND A TERTIARY AMINE COMPOUND HAVING AT LEAST THREE AMIDE GROUPS IN ITS MOLECULE OR HAVING AT LEAST TWO AMIDE GROUPS AND AT LEAST ONE.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-222789

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月3日

B 41 M 5/18

B 32 B 7/02

29/00

B 41 M 5/18

G 09 F 3/02

1 0 5

1 0 1

D-7447-2H

6617-4F

6762-4F

7447-2H

Z-6810-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 2色感熱記録型ラベル用剥離紙

⑮ 特 願 昭60-64894

⑯ 出 願 昭60(1985)3月28日

⑰ 発 明 者 飯 山 清 高 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑱ 発 明 者 稲 葉 憲 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

明 細 書

1. 発明の名称

2色感熱記録型ラベル用剥離紙

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の一方の面にそれぞれ発色熱エネルギー

が異なり、かつ異なった色調に発色する第1及び

第2の感熱発色層を発色熱エネルギーの小さい

方が上層となるように重ねて形成し、支持体の

他方の面に粘着層を介して剥離紙を設け、前記

2つの感熱発色層のうち少なくとも上層を形成

する第2感熱発色層を塩基性ロイコ染料と顔色

剤とからなる発色系を用いて構成すると共に、

前記第2感熱発色層の発色系に対する消色剤と

して、(イ)下記一般式(I)、(ロ)又は(ハ)で表

わされるピペラジン誘導体、(ニ)下記一般式

(三)で表わされる二価カルボン酸のジ置換アミ

ド化合物、及び(ヘ)分子中に3個以上のアミド

基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上

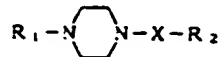
の第3級アミン基を有する化合物の中から選ば

れる少なくとも1種を、第2感熱発色層の発色系

に消色作用し得る位置に存在させることを特徴

とする2色感熱記録型ラベル用剥離紙。

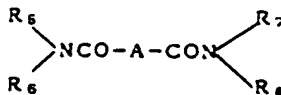
一般式(I) :



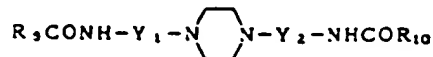
一般式(ロ) :



一般式(三) :



一般式(ハ) :

(前記一般式(I)、(ロ)、(三)及び(ハ)中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は置換基を有していてもよいアルキル、シク

ロアルキル、アリール又はアルアルキルであり、

R₅とR₆及びR₇とR₈の末端は、互いに結合して

環状構造をとってもよく、 X は二価の脂肪族基又は芳香族基を示し、 X_1 、 X_2 及び X_3 はカルボニル又はスルホニルであり、 Y_1 及び Y_2 はアルキレンであり、前記ビラジン環には置換基が結合していてもよい。）

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明はロイコ染料と顔色剤との間の見色反応を利用した2色感熱記録型ラベル用剥離紙に関するものである。

(従来技術)

感熱記録材料は、加熱によって見色画像を形成しうる感熱見色層を紙などの支持体上に設けたものであって、その加熱にはサーマルヘッドを備えたサーマルプリンターなどが広く用いられている。こうした従来の感熱記録材料としては、感熱見色層中にラクトン環、ラクタム環、スピロピラン環などを有する無色又は淡色のロイコ染料（見色主剤）と、加熱時にこのロイコ染料と反応して見色させる顔色剤（見色助剤）とを含有するものが色

調が鮮明であり、しかもカブリ現象が少ないため多く利用されている。

ところで、感熱記録材料は加熱するだけで容易に見色画像が得られるため図書、文書などの複写に用いられるばかりでなく、電子計算機、ファクシミリ、テレックスなどの各種情報並びに計測機の出力記録等の分野で活用されている。近年は、2色見色感熱記録材料に対する用途も拡大しつつあり、ラベル、券紙、回数券、タック紙、ビデオプリンター等にも利用されてきている。従来、感熱記録は、レコーダーに対するものを除けば、黒又は青の単色記録が殆んどであったが、記録の用途によっては、部分的に異なる色に見色させることができれば、それは当然望ましいことであり、市場ニーズとしても大きなものである。

従来より、2色記録を得ようとする試みはなされ、多種の方法及び材料が提案されてきている。多色見色感熱記録紙は、一般に支持体上に、異なった見色熱エネルギーで異なった色調に見色する2種の高温及び低温見色層を重ねて形成したもので

あって、大別すると以下の2種類に分けられる。その1つは、高温見色層を見色させる場合に低温見色層の色調と混色して低温見色層の見色色調とは異なる色調を得るものであり、他の1つは、高温見色層を見色させる場合に低温見色層を消色する消色剤を用いて低温見色層の見色色調の混色のない高温見色層の見色色調のみを得るものである。これらの具体例として、前者のものは、特公昭49-69号公報、特公昭49-4342号、特公昭49-27708号公報、特開昭48-86543号公報、特開昭49-65239号公報等に記載され、また後者のものは、特公昭50-17865号公報、特公昭50-17866号公報、特公昭51-29024号公報、特公昭51-87542号公報、特公昭54-36864号公報、特公昭55-36519号公報等にそれぞれ開示されている。

しかしながら、前者の多色見色感熱記録紙の場合には、高温見色の際、低温見色層の色調と混色させる為に具体的に実現しうる見色色調が赤-黒、青-黒等のように高温見色色調が隠蔽力のある黒系に限られるという欠点がある。一方、後者の多

色見色感熱記録紙の場合には、見色色調の組合せは自由に選べるが、高温見色の際、低温見色層を消色させなければならず、そのための消色剤として各種の材料が提供されているが、満足のいくものは今の所見当らない。例えば、特公昭51-19992号公報には、アセトアミド、ステアロアミド、フタロニトリル、 α -ニトロアニリン、 β -ナフチルアミン等が提示されているが、これらのもののうち、ステアロアミド、フタロニトリルは一般に感熱剤として用いられ得るものであり、消色作用は微々たるものである。また α -ニトロアニリン、 β -ナフチルアミンは幾分の消色効果を示すものの、非常に分解性が大きく、すぐに黄変するだけでなく、水溶性も大きいので、低温見色画像までもすぐ消色してしまうし、皮膚刺激性等の毒性もあり、実用的な材料とは言えない。特公昭54-36864号公報には、アミン誘導体の第4級アンモニウム塩が提案されているが、アミン誘導体の第4級アンモニウム塩は水溶性が大きく、画像の保存安定性に劣り、実用的とは言えず、また、アミン誘導

体の場合、ヘキサデシルアミン、トリベンジルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジオクチデシルアミン、N,N-ジベンジルピペラジン、シクロヘキシルジベンジルアミン等が挙げられているが、第1級アミンは空気中での安定性に劣り、窒素原子に対し単にアルキル基、アリール基、アルファルキル基のみが置換した第2級アミン、第3級アミンも保存性に劣り、実用的とは言えない。特公第51-29024号公報には、グアニジン誘導体が開示されているが、グアニジンは水溶性が大きいので、フェニル、シクロヘキシル等の疎水基をつけたり、二置換したり等して水に難溶性のものとして保存性を向上させることが必要である。これらのものは、ある程度の消色効果を示し、実的に近い材料といえるが、熱分解しやすいという欠点を有し、ガスを発生しやすく保存性に劣るという問題を含む。

以上のような問題点から、消色剤として要求される材料物性としては、塩基性を示すこと、水に難溶であること、融点が少くとも80℃であること、

十分で褪色となるという問題が生じ実用的とはいえないものである。

(目 的)

従って、本発明の目的は、十分な消色効果を示し、2色の色分離性が良く、高温発色画像に褪色を生じず、かつ経時安定性にすぐれた2色感熱記録型ラベル用剥離紙を提供することにある。

(構 成)

本発明によれば、支持体の一方の面にそれぞれ発色熱エネルギーが異なり、かつ異なった色調に発色する第1及び第2の感熱発色層を発色熱エネルギーの小さい方が上層となるように重ねて形成し、支持体の他方の面に粘着層を介して剥離紙を設け、前記2つの感熱発色層のうち少なくとも上層を形成する第2感熱発色層を塩基性ロイコ染料と顔色剤とからなる発色系を用いて構成すると共に、前記第2感熱発色層の発色系に対する消色剤として、
(イ)下記一般式(I)、(II)又は(IV)で表わされるピペラジン誘導体、(ロ)下記一般式(III)で表わされる二価カルボン酸のジ置換アミド化合物、及び

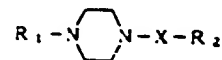
空気中又は熱に対し安定であること、毒性が少ないこと等が挙げられる。

感熱記録型ラベルは、主にバーコード用としてPOSシステムに広く応用されており、最近では食品関連分野、郵便物などの配送システム分野、倉庫等の自動搬送システム分野等に適用されつつある。感熱式のバーコードは、あらかじめ印刷されたバーコードに比べ、コードを即座に自由に選べるという利点があり、又、コンピューターシステムで同時に、管理できるという特徴を有している。最近では、ラベルの文字等の一部を黒と異なる色で発色させて訂正点等を目立たせたり、異なる色調を読取り時に識別して読み取る等の手法も考えられており、これに対応できる感熱記録型ラベル用剥離紙が望まれている。

従来の2色感熱記録型ラベルでは、第1の発色系の濃度が低く、また第2の発色系が指数発色したり、可塑性による発色がみられるという欠点を有する。第1の発色系の濃度をあげると、逆に第2の発色系を発色させる際、第1の発色系の消色が不

(ハ)分子中に3個以上のアミド基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上の第3級アミン基を有する化合物の中から選ばれる少なくとも1種を、第2感熱発色層の発色系に消色作用し得る位置に存在させることを特徴とする2色感熱記録型ラベル用剥離紙が提供される。

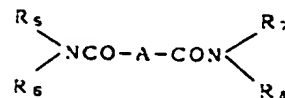
一般式(I)：



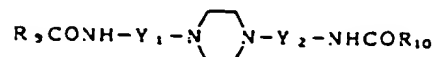
一般式(II)：



一般式(III)：



一般式(IV)：



前記一般式(I)、(II)、(III)及び(IV)中、 R_1 、

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び

R_{10} は置換基を有していてもよいアルキル、シクロアルキル、アリアル又はアルアルキルであり、 R_5 と R_6 及び R_7 と R_8 の末端は、互いに結合して環状構造をとってもよい。また、 A は二価の脂肪族基又は芳香族基を成らし、 X 、 X_1 及び X_2 はカルボニル又はスルホニルであり、 Y_1 及び Y_2 はアルキレンを成す。前記 $R_1 \sim R_{10}$ で表わされるアルキルとしては、通常、炭素数1~18の直鎖又は分枝鎖のものが挙げられ、シクロアルキルとしては、シクロヘキシルが挙げられ、アリアルとしては、フェニル、トリル、キシリル等が挙げられ、アルアルキルとしては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。これらの置換基は、さらに他の置換基を有することができ、このような置換基としては、例えば、アルキル、アリアル、ハロゲン等の他、アルコキシ、アリアルオキシ、アシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アシルアミノ等を挙げることができる。また、一般式(I)、(II)及び(IV)におけるピペラジン環にも、アルキル、アリアル、ハロゲン、アルコ

キシ、アリアルオキシ、アシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アシルアミノ等の置換基が1個又は2個以上結合されていてもよい。

前記一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

N-メチル-N'-フェニルアセチルピペラジン

N-プロピル-N'-フェニルアセチルピペラジン

ン、

N-プロピル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ブチル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-シクロヘキシル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ヘキシル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ラウリル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ステアリル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-フェニル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ベンジル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-フェニル-N'-シクロヘキシロイルピペラジン、

N-フェニル-N'-アセチルピペラジン、

N-フェニル-N'-ラウロイルピペラジン、

N-フェニル-N'-p-メチルベンゾイルピペラジン、

N-フェニル-N'-p-クロロベンゾイルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノエチル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノブチル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシルピペラジン、

N-シクロヘキシロイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシロイルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノアミル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-(p-クロロベンゾイルアミノアミル)-N'-(クロロベンゾイル)ピペラジン、

N-フェニル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ベンジル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-メチル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-プロピル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ブチル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ヘキシル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-シクロヘキシル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ラウリル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ステアリル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-フェニル-N'-ブチルスルホニルピペラジン、

N-フェニル-N'-ラウリルスルホニルピペラジン、

N-フェニル-N'-ステアリルスルホニルピペラジン、

N-フェニル-N'-シクロヘキシルスルホニルピペラジン、

N-フェニル-N'-ベンジルスルホニルピペラジン、

N-フェニル-N'-(p-メチルベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N-ブチル-N'-(p-メチルベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-p-メチルベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノエチル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノブチル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

ペラジン、

N,N'-ビス(p-イソプロピルベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(p-クロロベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(o-クロロベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(m-クロロベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(p-プロモベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(ブチルスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(オクチルスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(ラウリルスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(ステアリルスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(p-ラウリルベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-ブタンスルホニルピペラジン、

N-ナフトイルアミノプロピル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ベンゼンスルホニルアミノプロピル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ブチロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ヘキシロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ラウロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ステアロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルピペラジン、

N-ステアロイルアミノプロピル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン等、

前記一般式(II)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、以下のようなものが挙げられる、

N,N'-ビス(ベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N,N'-ビス(p-メチルベンゼンスルホニル)ピ

N,N'-ビス(シクロヘキシルスルホニル)ピペラジン、

N-ブチルスルホニル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-オクチルスルホニル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-(o-クロロベンゼンスルホニル)-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ラウロイル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-ラウロイル-N'-(p-メチルベンゼンスルホニル)ピペラジン、

N-ベンゾイル-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-(o-クロロベンゾイル)-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N-(o-メチルベンゾイル)-N'-ベンゼンスルホニルピペラジン、

N,N'-ビス(ブチロイル)ピペラジン、

N,N'-ビス(ヘキシロイル)ピペラジン、

N,N' -ビス(n-オクチロイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(ターシャリーオクチロイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(ラウリロイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(ステアロイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(ビバロイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(シクロヘキシロイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-メチルジクロヘキシロイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-メチルフェニルアセチル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(フェニルアセチル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(フェニルプロピオニル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(ベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(フェノキシアセチル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-クロロベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(2-フェノキシプロピオニル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(m-クロロベンゾイル)ピペラジン、

N,N' -ビス(o-フロロベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-メチルベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(m-メチルベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(o-メチルベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(o-アセチロキシベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(o-ブチロキシベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-フェニルベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-メトキシカルボニルベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-イソプロポキシカルボニルベンゾイル)ピペラジン、
 N,N' -ビス(p-オクタデシルカルバモイルベンゾイル)ピペラジン等。

前記一般式(Ⅲ)式中、R₅、R₆、R₇及びR₈は置換又は未置換のアルキル、シクロアルキル、アリール又はアラルキルを表わし、R₅とR₆又はR₇とR₈は、その末端がそれぞれ結合して環を形

成することもできる。前記アルキルとしては、通常、炭素数4~18の直鎖又は分枝鎖のものが挙げられ、シクロアルキルとしては、シクロヘキシルが挙げられ、アリールとしては、フェニル、トリル、キシリル等が挙げられ、アラルキルとしては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。これらの置換基は、さらに他の置換基を有することができ、このような置換基としては、例えば、アルキル、アリール、アルコキシ、アシル、ハロゲン等の他、ベンゾイルアミノ、アセチルアミノ等のアシルアミノ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アリールオキシ、アラルキルオキシ等を挙げることができる。Aは脂肪族基又は芳香族基であり、脂肪族基の場合、通常、置換又は未置換の炭素数1~8のアルキレンであり、芳香族基の場合、置換又は未置換のフェニレン、トリレン、キシリレン等のアリーレン等であり、この場合、置換基としては、前記したハロゲン、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アリールオキシ、アラルキルオキシ等が挙げられる。

前記脂肪族及び芳香族二価カルボン酸のジ置換アミド化合物の具体例としては、例えば、以下のものを示すことができる。

N,N,N',N' -テトラブチルコハク酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトラオクチルコハク酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトララウリルコハク酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトラステアリルコハク酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトラフェニルアジピン酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトラ-p-ブチルフェニルアジピン酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトラブチルアジピン酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトラオクチルアジピン酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトララウリルアジピン酸ジアミド、
 N,N,N',N' -テトラステアリルアジピン酸ジアミド、
 N,N' -ジシクロヘキシル-N,N' -ジメチルコハ

2, 酸ジアミド、

N,N'-ジシクロヘキシル-N,N'-ジメチルグル
タル酸ジアミド、

N,N'-ジシクロヘキシル-N,N'-ジメチルアジ
ピン酸ジアミド、

N,N,N',N'-テトラシクロヘキシルアジピン酸
ジアミド、

N,N'-ジメチル-N,N'-ジシクロヘキシルスベ
リン酸ジアミド、

N,N'-ジメチル-N,N'-ジシクロヘキシルセバ
シン酸ジアミド、

N,N'-ジメチル-N,N'-ジシクロヘキシルマロ
ン酸ジアミド、

N,N,N',N'-テトラベンジルアジピン酸ジアミ
ド、

アジボイルジビペリジン、

アジボイルジビペコリン、

アジボイルジ-ε-カプロラクタム、

アジボイルジ-ピロリドン、

アジボイルジビペリドン、

ラジン、

N,N'-フタロイルビス-4-フェニルビペラジ
ン、

N,N'-テレフタロイルビス-4-プロピルビペ
ラジン、

N,N'-イソフタロイルビス-4-プロピルビペ
ラジン、

N,N'-フタロイル-4-プロピルビペラジン、

N,N'-テレフタロイルビスカプロラクタム、

N,N'-イソフタロイルビスカプロラクタム、

N,N'-フタロイルビスカプロラクタム、

N,N'-テレフタロイルビス-3-クロロカプロ
ラクタム、

N,N'-イソフタロイルビス-3-クロロカプロ
ラクタム、

N,N'-フタロイルビス-3-クロロカプロラク
タム、

N,N'-テレフタロイルビスバレロラクタム、

N,N'-イソフタロイルビスバレロラクタム、

N,N'-フタロイルビスバレロラクタム、

セバコイルジ-ε-カプロラクタム、

セバコイルジ-ビペリドン、

アジボイルジ-3-クロロ-ε-カプロラクタ
ム、

サクシニルジ-3-クロロ-ε-カプロラクタ
ム等、

N,N'-テレフタロイルビスビペリジン、

N,N'-イソフタロイルビスビペリジン、

N,N'-フタロイルビスビペリジン、

N,N'-テレフタロイルビスモルホリン、

N,N'-イソフタロイルビスモルホリン、

N,N'-フタロイルビスモルホリン、

N,N'-テレフタロイルビス-4-メチルビペラ
ジン、

N,N'-イソフタロイルビス-4-メチルビペラ
ジン、

N,N'-フタロイルビス-4-メチルビペラジン、

N,N'-テレフタロイルビス-4-フェニルビ
ペラジン、

N,N'-イソフタロイルビス-4-フェニルビペ
ラジン、

N,N'-テレフタロイルビスビロリジン、

N,N'-イソフタロイルビスビロリジン、

N,N'-フタロイルビスビロリジン、

N,N'-テレフタロイルビス-ジエチルアミン、

N,N'-イソフタロイルビス-ジエチルアミン、

N,N'-フタロイルビス-ジエチルアミン、

N,N'-テレフタロイルビス-ジプロピルアミ
ン、

N,N'-イソフタロイルビス-ジプロピルアミ
ン、

N,N'-テレフタロイルビス-ジブチルアミン、

N,N'-イソフタロイルビス-ジブチルアミン、

N,N'-テレフタロイルビス-シクロヘキシル
-メチルアミン、

N,N'-イソフタロイルビスシクロヘキシル-
メチルアミン、

N,N'-テレフタロイルビス-ジシクロヘキシ
ル-アミン

N,N'-イソフタロイルビス-ジシクロヘキシ
ル-アミン、

N,N' - テレフタロイルビス-ジベンゾイルアミン、

N,N' - イソフタロイルビス-ジベンゾイルアミン、

N,N' - テレフタロイルビス-ジオクチルアミン、

N,N' - イソフタロイルビス-ジオクチルアミン、

N,N' - テレフタロイルビス-ジエトキシプロピルアミン、

N,N' - テレフタロイルビス-4-クロロブチルアミン、

N,N' - テレフタロイルビス-ジベンゾイルアミノエチルアミン、

N,N' - イソフタロイルビス-ジベンゾイルアミノエチルアミン、

N,N' - テレフタロイルビス-ベンゾイルアミノプロピルアミン、

N,N' - イソフタロイルビス-ベンゾイルアミノプロピルアミン、

N,N' - イソフタロイルビス(3,5-ジメチルピペリジン)、

N,N' - フタロイルビス(3,5-ジメチルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(2-メチルピペリジン)、

N,N' - フタロイルビス(2-メチルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(2,6-ジメチルピペリジン)、

N,N' - フタロイルビス(2,6-ジメチルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(4-ベンジルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(4-ベンジルピペリジン)、

N,N' - フタロイルビス(4-ベンジルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(4-メトキシカルボニルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(4-メトキシカル

N,N' - テレフタロイルビス-ジアセチルアミノエチルアミン、

N,N' - イソフタロイルビス-ジアセチルアミノエチルアミン、

N,N' - テレフタロイルビス(4-メチルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(3-メチルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(3,5-ジメチルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(2-メチルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(2,6-ジメチルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(4-メチルピペリジン)、

N,N' - フタロイルビス(4-メチルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(3-メチルピペリジン)、

N,N' - フタロイルビス(3-メチルピペリジン)、

6-ニルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(2-メトキシカルボニルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(2-メトキシカルボニルピペリジン)、

N,N' - フタロイルビス(2-メトキシカルボニルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(4-エチルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(4-プロピルピペリジン)、

N,N' - テレフタロイルビス(4-ブチルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(4-エチルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(4-ノルマルプロピルピペリジン)、

N,N' - イソフタロイルビス(4-ブチルピペリジン)、

- N,N'-イソフタロイルビス(4-ブチルピペリジン)、
- N,N'-フタロイルビス(4-エチルピペリジン)、
- N,N'-フタロイルビス(4-プロピルピペリジン)、
- N,N'-フタロイルビス(4-ブチルピペリジン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(3-ヒドロキシメチルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(3-ヒドロキシメチルピペリジン)、
- N,N'-フタロイルビス(3-ヒドロキシメチルピペリジン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(5-エチル-2-メチルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(5-エチル-2-メチルピペリジン)、
- N,N'-フタロイルビス(5-エチル-2-メチルピペリジン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(N-エチル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(4-エチロキシエチルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(4-エチロキシエチルピペリジン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(2-メトキシエチルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(2-メトキシエチルピペリジン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(4-メトキシエチルピペリジン)、
- N,N'-(イソフタロイルビス(4-メトキシエチルピペリジン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(4-フェニルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(4-フェニルピペリジン)、
- N,N'-フタロイルビス(4-フェニルピペリジン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(4-フェニルプロピルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(N-エチル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-フタロイルビス(N-エチル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(N-プロピル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(N-プロピル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-フタロイルビス(N-プロピル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(N-ブチル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(N-ブチル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-フタロイルビス(N-ブチル-N'-シクロヘキシルアミン)、
- N,N'-テレフタロイルビス(4-エチロキシメチルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(4-エチロキシメチルピペリジン)、
- N,N'-イソフタロイルビス(4-フェニルプロピルピペリジン)、
- N,N'-フタロイルビス(4-フェニルプロピルピペリジン)等。
- 前記一般式(IV)中、R₉及びR₁₀は置換基を有していてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルアルキルを表わす。前記アルキルとしては、通常、炭素数1~18の直鎖又は分枝鎖のものが挙げられ、シクロアルキルとしては、シクロヘキシルが挙げられ、アリールとしては、フェニル、トリル、キシリル等が挙げられ、アルアルキルとしては、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基を有することができ、このような置換基としては、アルキル、アリール、ハロゲンの他、アルコキシ、アリーロキシ、アルアルキルオキシ、アシル、アシロキシ、アルコキシカルボニル、カルバモイル、アシルアミノ等の置換基が挙げられる。Y₁及びY₂は、直鎖又は分枝鎖の炭素数1~18のアルキレン基である。

前記一般式(IV)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

N,N'-ビス(ベンゾイルアミノエチル)ピペラジン、

N,N'-ビス(ベンゾイルアミノプロピル)ピペラゾン、

N,N'-ビス(ベンゾイルアミノブチル)ピペラジン、

N,N'-ビス(シクロヘキシルアミノプロピル)ピペラジン、

N,N'-ビス(ヘキシロイルアミノプロピル)ピペラジン、

N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシルアミノエチルピペラジン、

N-ベンゾイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノブチルピペラジン、

N-(p-クロロベンゾイルアミノアミル)-N'-ベンゾイルアミノプロピルピペラジン、

N-シクロヘキシロイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシロイルアミノブチルピペラジン、

N,N',N"-トリベンゾイル-ジプロピレントリアミン、

N,N',N',N"-テトラベンゾイル-トリエチレントトラミン、

1,7-ジベンゾイル-4-メチル-ジエチレントリアミン、

1,9-ジベンゾイル-5-メチル-ジプロピレントリアミン、

1,7-ジ- α -ナフトイル-4-メチル-ジエチレントリアミン、

1,7-ジ- α -ナフトイル-4-シクロヘキシル-ジエチレントリアミン、

N,N',N"-トリピバロイル-ジエチレントリアミン、

N,N',N',N"-テトラアセチル-トリエチレントトラミン、

N,N',N',N"-テトラシクロヘキシロイル-トリエチレントトラミン、

エチレンジアミン4酢酸テトラアニリド、

エチレンジアミン4酢酸テトラシクロヘキシル

N-ナフトイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルピペラジン、

N-ブチロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルピペラジン、

N-ラウロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルピペラジン、

N-ステアロイルアミノプロピル-N'-ベンゾイルアミノプロピルピペラジン、

N-ブチロイルアミノプロピル-N'-シクロヘキシロイルアミノブチルピペラジン、

N-ナフトイルアミノプロピル-N'-ラウロイルアミノプロピルピペラジン、

N-ナフトイルアミノプロピル-N'-ステアロイルアミノプロピルピペラジン等。

また、前記分子中に3個以上のアミノ基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上の第3級アミノ基を有する化合物の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

N,N',N"-トリベンゾイル-ジエチレントリアミン、

アミド、

エチレンジアミン4酢酸テトラ-2-エチルヘキシルアミド、

エチレンジアミン4酢酸テトララウリルアミド、

エチレンジアミン4酢酸テトラステアリルアミド、

エチレンジアミン4酢酸テトラピペリジド、

エチレンジアミン4酢酸テトラ- ϵ -カプロラクタミド等。

本発明で用いる前記消色剤は、単独又は2種以上の混合物の形で用いられ、これらのものは通常白色で、空気中で安定な固体であり、本発明の場合、80℃以上、好ましくは120～250℃の範囲の融点を持つものが好ましく使用される。

本発明で用いる前記消色剤は、高熱エネルギーで第1感熱見色層を発色させるに順し、前記第2感熱見色層の発色系を消色し得る位置に存在させればよく、一般には、第2感熱見色層と第1感熱見色層との間に中間層(消色剤層)を設け、この中間層に含有させるか、あるいは第1感熱見色層に含有

させることができる。

本発明において、第2感熱発色層に用いる発色剤は、低エネルギー加熱で安定な画像を形成し、高エネルギー加熱で消色剤で速やかに消色されやすいものであればよく、本発明の場合、塩基性ロイコ染料が用いられる。第1感熱発色層に用いられる発色剤は消色剤によって消色されにくいものであればよく、従って、この第1感熱発色層に用いられる発色剤は、ロイコ染料に限らず、従来公知の他の感熱発色系のものも用いられる。

本発明の2色発色感熱記録材料は、地肌白色度が高く、経時でもその白色度は維持される上、低温発色画像濃度が高く、その画像濃度は経時でも維持される。高温発色画像は褪色のない鮮明なもので、初期及び経時でも安定なものである。本発明の2色発色感熱記録材料では、必要に応じ、消色剤層と第1感熱発色層との間、消色剤層と第2感熱発色層との間、又は消色剤を含む第1感熱発色層と第2感熱発色層との間に中間層、例えば熱可塑性物質や、水溶性樹脂、ラテックス樹脂及び/

又は填料等を含む層を設けてもよいし、また第2感熱発色層の上に保護層を1層又は多層の形で設けてもよい。さらに、本発明では、支持体の裏面に粘着層を介して、剥離紙が設けられる。

本発明の第2感熱発色層に用いられる塩基性ロイコ染料は、単独又は2種以上混合して適用されるが、このような塩基性ロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているもの、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このような塩基性ロイコ染料の具体例としては、例えば以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロルフフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニノフルオラン、

3-(N-イソアル-N-エチル)アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、

3-(N-ヘキシル-N-メチル)アミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-(4,4-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(4,
4-ジペンジルアミノ)フルオラン.

ペンゾイルロイコメチレンブルー

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリ
ノ-ピリロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリ
ノ-ピリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフ
エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェ
ニル)フタリド。

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフ
エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェ
ニル)フタリド。

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフ
エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフエ
ニル)フタリド。

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェ
ニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-
メチルフエニル)フタリド。

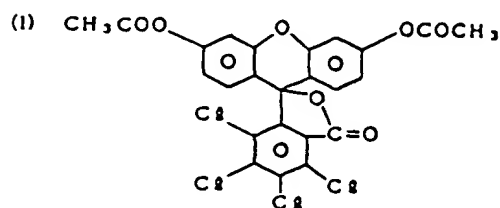
3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオ

ブロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジ
ノ-4', 5'-ベンゾフルオラン等。

本発明において、高温発色層に含有させる好ましい塩基性ロイコ染料の具体例としては、例えば、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ(α)フルオラン等が挙げられる。

本発明においては、高温発色層を形成する第1感熱発色層には、酸性ロイコ染料、例えば、下記に示す知基アシル化したラクトン型又はサルトン型のロイコ染料を含有させることができる。



コメチルアニリノフルオラン.

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリン
ノフルオラン。

3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベン
ジルートリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ- p -クロルフェニル)
メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α -フェ
ニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(H-エチル-p-トルイジノ)-7-(a-フ
エニルエチルアミノ)フルオラン。

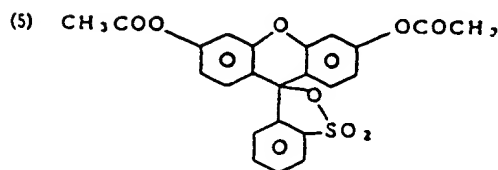
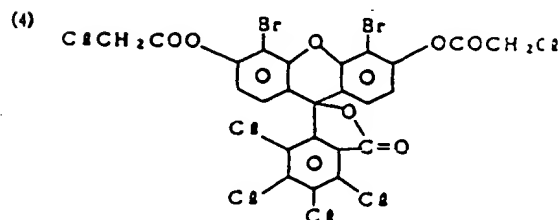
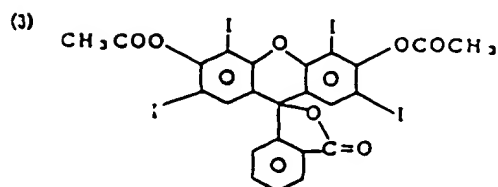
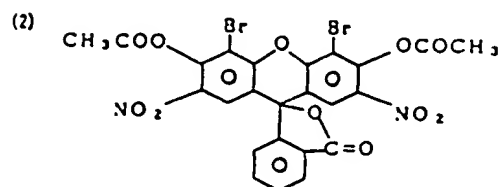
3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニ
ルフェニルアミノ)フルオラン、

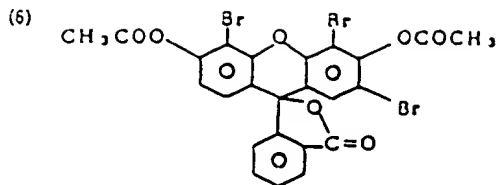
3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェ
ニルエチルアミノ)フルオラン。

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン.

2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-
n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)
-5,6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-





前記した塩基性ロイコ染料と熱時反応して発色させうる顔色剤としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

N,N'-ジフェニルチオ尿素、N-p-エチルフェニル-N'-フェニルチオ尿素、N-p-ブチルフェニル-N'-フェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*o*-クロロフェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*p*-クロロフェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*o*-トリフルオロメチルフェニルチオ尿素、N,N'-ジ-*o*-メチルフェニルチオ尿素、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジブロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジメチル

p-クロルベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-*o*-クロルベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-*p*-メチルベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-*n*-オクチル、安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、*o*-スルホフタルイミド、5-イソプロピル-*o*-スルホフタルイミド、5-ターシャリーブチル-*o*-スルホフタルイミド、5-オクチル-*o*-スルホフタルイミド等。

本発明において、第1感熱発色層における発色系は特に制約されず、前記したようなロイコ系の他、以下に示すような種々のものを用いることができる。

(イ) ステアリン酸第2鉄、ミリスチレン酸第2鉄のような長鎖脂肪族鉄塩と没食子酸、サリチル酸アンモニウムのようなフェノール類との組合せ。

(ロ) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸などのニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩の

エノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-*sec*-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4-*tert*-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、 α -ナフトール、 β -ナフトール、3,5-キシレノール、チモール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、ノボラック型フェノール樹脂、2,2'-チオビス(4,6-ジクロロフェノール)、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、フロログリシカルボン酸、4-*tert*-オクチルカテコール、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、*p*-ヒドロキシ安息香酸エチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸プロピル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ブチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-

ような有機酸塩金属塩と、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化カリウムのようなアルカリ土類金属塩化物との組合せ、又は前記有機酸塩金属塩と、5-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾンのような有機キレート剤との組合せ。

(ハ) 銀、鉛、水銀、トリウムの有機塩のような塩金属有機塩と、Na-テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素のような硫黄化合物との組合せ。

(ニ) ステアリン酸第2鉄のような脂肪族第2鉄塩と、3,4-ジヒドロキシテトラフェニルメタンのような芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ホ) 硫酸銀、硫酸水銀のような有機金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコールのような有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ヘ) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀のような有機金属塩とプロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノンのような芳香族有機還元剤との組合せ。

(ト) ベラルゴン酸第2鉄、ラウリン酸第2鉄のよ

うな脂肪族第2族塩と、チオセシルカルバミドや
イソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(チ) カブロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ペヘン酸
鉛のような有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N
-ドデシルチオ尿素のようなチオ尿素誘導体との
組合せ。

(リ) ステアリン酸第2族、ステアリン酸銅のよう
な高級脂肪族重金属塩とジアルキルジチオカルバ
ン酸亜鉛との組合せ。

(ス) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せの
ようなオキサジン染料を形成するもの。

(ル) 芳香族ジアゾ化合物とカップラーとの組合
せ。

(ヲ) ホルマゼン化合物と金属塩との組合せ。

本発明においては、各感熱発色層や、消色剤層
を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々
の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリ
ビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メ
トキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、
カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、

ば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チ
タン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バ
リウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシ
ウムやシリカ等の無機系微粉末の他、鼠膏-ホル
マリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、
ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げること
ができ、熱可融性物質としては、例えば、高級
脂肪族又はそのエステル、アミドもしくは金属塩
の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミ
ンとの縮合物、安息香酸フェニルエステル、高級
直鎖グリコール、3,4-エポキシ-ヘキサヒドロ
フタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可
融性有機化合物等の50~200℃程度の融点を持つ
ものが挙げられる。

本発明において、支持体の裏面に剥離紙を付着
するために用いられる粘着剤としては、通常、ポ
リビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアク
リル酸又はそれらの共重合体等が使用される。ま
た、剥離紙としては、通常シリコーン系化合物を
塗工又は含浸されたものが用いられる。

ニチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリア
クリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリ
ル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリ
ル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸
3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合
体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共
重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギ
ン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分
子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレ
ン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリ
アクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共
重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/
酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アク
リル系共重合体等のラテックス等を用いることが
できる。

また、本発明においては、各感熱発色層や消色
剤層には、必要に応じ、更に、この種の感熱記録
材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、
界面活性剤、熱可融性物質(又は溶剤)等を併用す
ることができる。この場合、填料としては、例え

本発明の2色感熱記録型ラベル用剥離紙を得る
には、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支
持体の一方の面に発色性染料、顔色剤、消色剤及
び粘着剤等を分散又は溶解した液を塗布乾燥し、
それを繰り返すことによって得ることができる。
塗工された上に更に積層する場合は、下層が上層
に混合しないように、溶解性や、層の剥離性等に
十分気を付ける必要がある。また、塗布乾燥後、
カレンダー処理した後に上層を塗工してもよい。
高温発色層の染料付着量は、0.3 g/ml~1.0 g/ml、
消色剤層の消色剤付着量は、1.0 g/ml~10 g/ml
であり、また低温発色層の付着量は、濃度を高め
る為には多い方が好ましいが、消色効果を高める
為及びコストを安くする為には少ない方が好まし
く、通常、その染料付着量は、0.2 g/ml~0.8 g/
が好ましい。染料と顔色剤の比率は1:1~1:5の
重量比が好ましい。保護層を設ける場合の付着量
は、0.5 g/ml~5.0 g/mlが好ましい。消色剤層と
低温発色層の間及び又は消色剤層と高温発色層と
の間に中間層を設ける場合、前者は0.5 g/ml~

5.0 g/ml が好ましく、後者は1 g/ml ~ 10 g/ml が好ましい。

また、支持体表面に設けられる粘着剤層は、通常、水性エマルジョンをコーティングするか、ホットメルト法又は転写法を用いて塗布することができる。

(効果)

本発明の2色感熱記録型ラベル用剥離紙は、前記構成であり、第2感熱発色層の塩基性ロイコ染料と顔色剤との組合せからなる発色系に対し、本発明で用いる消色剤はすぐれた消色効果を示すため、殆ど白色に覆れると共に、高温発色面画の濃度が高く、高温発色面画も混色のない鮮明な面画を得ることができ、しかも得られる面画は安定性の良好なものである。

(実施例)

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において示される部及び%はいずれも重量基準である。

ステアリン酸亜鉛	5部
1,4-ジベンジルオキシナフタレン	20・
ポリビニルアルコール10%水溶液	22.5・
水	112.5・

(D 液)

テレフタロイルジビペリジドとイソフタロイルジ(シクロヘキシルメチルアミド)との1:1混合物(消色剤) 80・

ポリビニルアルコール10%水溶液	80・
水	240・

(E 液)

ポリビニルアルコール10%水溶液	20部
シリカ微粒子	0.5・
ステアリン酸亜鉛	0.1・
水	10・

(F 液)

ポリ塩化ビニリデンラテックス (固形分50%)	10部
高濃度ポリエチレンワックス分散液 (固形分25%)	40・
水	70・

なお、以上の(A液) ~ (F液)の内(A液) ~

実施例1

(A₁液)

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン	10部
ポリビニルアルコール10%水溶液	10・
水	30・

(A₂液)

3-ジブチルアミル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン	10部
ポリビニルアルコール10%水溶液	10・
水	30・

(B₁液)

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン	30部
ポリビニルアルコール10%水溶液	30・
水	30・

(B₂液)

3,3'-ジクロロジフェニルチオ尿素	30部
ポリビニルアルコール10%水溶液	30・
水	90・

(C液)

シリカ粉末	20部
-------	-----

(E液)はサイドグラインダーを用い、又(F液)は攪拌機を用いて、均一に分散混合して、各分散液を調製した。

前記(A液) ~ (F液)のうち、先ず、(A₁液) : (B₁液) : (C液)を1:1:1の比で混合し、第1発色層(高温発色層)塗液を作じた。これを、坪量70 g/mlの上質紙に発色性染料付着量が0.5 g/mlになるようにラボコーティングロッドで塗布、乾燥して第1発色層を得た。

次に、前記(D液)を乾燥着付量が4 g/mlとなるように前記第1発色層上に塗布乾燥して消色剤層を得た。

次に、前記(A₂液)、(B₂液)及び(C液)を1:1:1の比で混合し、第2発色層(低温発色層)塗液を作成し、これを前記消色剤層上に、発色性染料付着量が0.50 g/mlとなるようにラボコーティングロッドで塗布乾燥し、第2発色層を形成した。

次に、前記(E液)を、前記第2発色層上に乾燥着付量が4 g/mlとなるように塗布乾燥して保護層を形成し、表面をキャレンダー処理した。

以上のようにして得られた2色感熱記録材料の裏面に粘着剤を塗布し、剥離紙に貼り合わせて、本発明の2色感熱記録型ラベル用剥離紙を作成した。

次に、この2色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を、バーコードプリンターを用いて、 $0.9\text{J}/\text{ドット}$ の印加エネルギーで印字して低温発色を行い、次に、 $2.8\text{J}/\text{ドット}$ の印加エネルギーで印字し、高温発色を行ったところ、低温発色で鮮明な画像濃度1.0の黒色画像を得、高温発色で鮮明な混色のない朱赤色の画像(画像濃度:1.0)を得た。これらの画像はいずれも室内に放置しても経時劣化がなく、安定な画像であった。

また、結実油、可塑剤を付着してみたが、数日経過後も、画像部及び地肌部には何ら変化がみられなかった。

実施例2

実施例1において、消色剤層と第2発色層との間に、前記(F液)を用い、乾燥付着量 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ の中間層を形成させた以外は実施例1と同様にして2

実施例4～5

実施例1の〔D液〕中の消色剤の代りに、テレフタロイルジビペリジドとN,N'-ビス(ベンゾイルアミノプロピル)ビペラジンの1:1混合物(実施例4)及びテレフタロイルジビペリジドとN,N'-ジシクロヘキシル-N'-フェニルグアニジンの1:1混合物(実施例5)を用いた以外は実施例1と同様にして、2色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を作成した。これら剥離紙を、 $1.0\text{J}/\text{ドット}$ (低温発色)及び $2.8\text{J}/\text{ドット}$ (高温発色)の印加エネルギーで印字したところ、いずれも低温発色で鮮明な画像濃度の高い黒色画像を得、高温発色で鮮明な濃度の高い朱赤色の画像が得られた。又、恒温槽(40℃)中に2日間放置した後も、画像の経時劣化はみられなかった。

実施例6

実施例1の〔A₁液〕中の3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオランの代りに、3-ジエチルアミノ-6,8-ジメチルフルオランを用いた以外は実施例1と同様にして2色発色の感熱記録型剥離紙を

色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を得た。この剥離紙を、 $1.0\text{J}/\text{ドット}$ の印加エネルギーで印字して低温発色を行い、次に $3.0\text{J}/\text{ドット}$ の印加エネルギーで印字して高温発色を行ったところ、低温発色で、鮮明な画像濃度1.3の黒色画像を得、高温発色で鮮明な混色のない朱赤色の画像が得られた。この発色の画像は、40℃の恒温槽に2日間放置しても安定であった。

実施例3

実施例1において消色剤層と第2発色層との間、及び第1発色層と消色剤層との間に、前記(F液)を用い、乾燥付着量 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ の中間層をそれぞれ形成した以外は実施例1と同様にして2色発色の感熱記録型剥離紙を得た。この剥離紙を $1.0\text{J}/\text{ドット}$ の印加エネルギーで印字して低温発色を行い、次に $3.0\text{J}/\text{ドット}$ の印加エネルギーで印字して高温発色を行ったところ、低温発色で鮮明な画像濃度1.3の黒色画像を得、高温発色で鮮明な混色のない朱赤色の画像が得られた。この発色画像は、40℃の恒温槽に2日間放置しても安定であった。

作成した。この剥離紙を、 $1.0\text{J}/\text{ドット}$ (低温発色)及び $2.8\text{J}/\text{ドット}$ (高温発色)の印加エネルギーで印字したところ、低温発色で鮮明な濃度の黒色画像を得、高温発色で鮮明なオレンジ色の画像を得た。この剥離紙を恒温槽(40℃)で2日間放置しても画像の経時劣化はみられなかった。

実施例7

実施例1において、〔A₂液〕中の3-ジブチルアミノ-7-クロロアニリノフルオランに代えて、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-7-クロロアニリノフルオランを用いた以外は実施例1と同様にして2色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を作成した。この剥離紙を、 $1.0\text{J}/\text{ドット}$ (低温発色)及び $2.8\text{J}/\text{ドット}$ (高温発色)の印加エネルギーで印字したところ、低温発色で鮮明な濃度の黒色画像を得、高温発色で鮮明な朱赤色の画像を得た。又、恒温槽(40℃)内に2日間放置した後も、画像の経時劣化はみられなかった。

比較例1～3

実施例1において、消色剤として、オクタデシ

ルアミン(比較例1)、トリベンジルアミン(比較例2)、及びN,N,N',N'-テトラベンジルヘキサメチレンジアミン(比較例3)を用いた以外は実施例1と同様にして2色発色の感熱記録型ラベル用剥離紙を得た。これらの感熱記録型ラベル用剥離紙の場合、その作成段階で地肌の黄色が目立ち、経時でも著しく黄変が増大した。また、黒発色の濃度も低く、実用的な画像とは言えないものであった。また、発色画像は経時で殆んど消色してしまった。

特許出願人 株式会社 リ コ ー
代理人 弁護士 池 浦 敏 明

特許庁長官 手 続 補 正 書

1. 事件の表示

昭和60年特許願第64894号

2. 発明の名称

2色感熱記録型ラベル用剥離紙
(補正後: 2色感熱記録型ラベル)

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 (674) 株式会社 リ コ ー

代表者 浜 田 広

4. 代 理 人 〒151

住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西武ビル111号

氏 名 (7450) 井 理 士 池 浦 敏 明

電話 (370) 2533

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の「発明の名称」「特許請求の範囲」
及び「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

本願明細書中において次の通り補正を行います。

(1) 本願の発明の名称「2色感熱記録型ラベル用剥離紙」を、「2色感熱記録型ラベル」に訂正します。

(2) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正します。

(3) 第3頁第9行、第9頁第6行乃至第7行、第10頁第5行乃至第6行、第54頁第1行、第55頁第8行及び第59頁第3行の「2色感熱記録型ラベル用剥離紙」を、「2色感熱記録型ラベル」に訂正します。

(4) 第8頁第14行乃至第15行、第59頁5行乃至6行、第60頁第1行、第61頁第8行、第62頁第12行乃至第13行、第63頁第4行乃至第5行及び第63頁第5行の「感熱記録型ラベル用剥離紙」を、「感熱記録型ラベル」に訂正します。

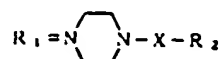
(5) 第60頁第13行乃至第14行及び第61頁末行の「感熱記録型剥離紙」を、「感熱記録型ラベル」に訂正します。

(6) 第60頁第2行、第60頁第14行、第61頁第9行、第62頁第1行、第62頁第5行及び第62頁第13行の「剥離紙」を「ラベル」に訂正します。

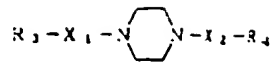
「特許請求の範囲」

(1) 支持体の一方の面にそれぞれ発色熱エネルギーが異なり、かつ異なった色調に発色する第1及び第2の感熱発色層を発色熱エネルギーの小さい方が上層となるように重ねて形成し、支持体の他方の面に粘着層を介して剥離紙を設け、前記2つの感熱発色層のうち少なくとも上層を形成する第2感熱発色層を塩基性ロイコ染料と顔色剤とからなる発色系を用いて構成すると共に、前記第2感熱発色層の発色系に対する消色剤として、(イ)下記一般式(I)、(ロ)又は(N)で表わされるビペラジン誘導体、(ハ)下記一般式(II)で表わされる二価カルボン酸のジ置換アミド化合物、及び(ニ)分子中に3個以上のアミド基を有するか又は2個以上のアミド基と1個以上の第3級アミン基を有する化合物の中から選ばれた少なくとも1種を、第2感熱発色層の発色系に消色作用し得る位置に存在させることを特徴とする2色感熱記録型ラベル。

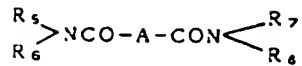
一般式(I):



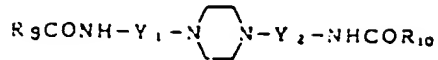
一般式(Ⅰ):



一般式(Ⅱ):



一般式(Ⅲ):



(前記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)及び(Ⅳ)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は置換基を有していてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルアルキルであり、 R_5 と R_6 及び R_7 と R_8 の末端は、互いに結合して環状構造をとってもよく、 A は二価の脂肪族又は芳香族基を示し、 X_1 、 X_2 及び X_3 はカルボニル又はスルホニルであり、 Y_1 及び Y_2 はアルキレンであり、前記ピペラジン環には置換基が結合していてもよい。)